

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012401

(43)Date of publication of application : 15.01.2002

(51)Int.Cl.

C01B 3/36
 B01D 53/22
 B01D 71/02
 B01J 23/58
 B01J 23/755
 C01B 13/02
 H01M 8/06

(21)Application number : 2000-189205

(71)Applicant : MIURA NORIO
 TERAOKA YASUTAKE
 ISHIHARA TATSUKI
 YAMAZOE NOBORU
 MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 23.06.2000

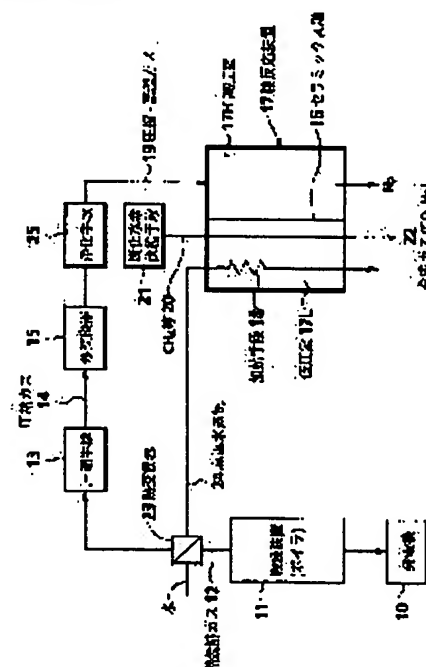
(72)Inventor : MIURA NORIO
 TERAOKA YASUTAKE
 ISHIHARA TATSUKI
 YAMAZOE NOBORU
 YAMASHITA AKIHIRO

(54) FILM REACTION APPARATUS AND GAS SYNTHESIS SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film reaction apparatus, and a useful gas generation method, a denitration method, and an oxygen manufacturing method using the apparatus.

SOLUTION: A gas synthesis system is equipped with a compressing means 13 which compresses an exhaust gas 12 from a boiler 11 for driving a generator 10, a heat exchanger 15 as a heating means which heats the compressed gas 14, a film reaction apparatus 17, in which a high pressure chamber 17H for high partial oxygen pressure and a low pressure chamber 17L for lower partial oxygen pressure are separated from each other with an oxygen ion-electron mixed electric conductive ceramic film 16 as a separating wall, and a heating means 18, which heats the film reaction apparatus 17.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Partial English Translation of
LAID OPEN unexamined
JAPANESE PATENT APPLICATION
Publication No. 2002-012401

[Claims] and Paragraphs [0063] through [0065]

[Claims]

[Claim 1] A film reaction apparatus, wherein;

a partial pressure of an oxygen gas in one of surfaces of an oxygen ion-permeable conductor ceramic film is increased while a partial pressure of an oxygen gas in the other of the surfaces thereof is reduced;

a combustion exhaust gas is supplied to one of the surfaces with a high oxygen gas partial pressure and a gas containing hydrocarbon is supplied to the other of the surfaces with a low oxygen gas partial pressure;

a temperature is maintained within a range from 200 °C to 1200 °C;

oxygen is drawn from the combustion exhaust gas or from a nitride oxygen in the combustion exhaust gas;

an oxygen ion and an electron are transferred in the oxygen ion-permeable conductor ceramic film; and

hydrocarbon such as CH₄ in the supplied gas is partially oxidized with the transferred oxygen ion to obtain CO and H₂.

[Claim 2] A film reaction apparatus, wherein:

a partial pressure of an oxygen gas in one of surfaces of an oxygen ion-permeable conductor ceramic film is increased while a partial pressure of an oxygen gas in the other of the surfaces thereof is reduced by evacuation;

a combustion exhaust gas is supplied to one of the surfaces with a high oxygen gas partial pressure;

a temperature is maintained within a range from 200 °C to

1200 °C;

- oxygen is drawn from the combustion exhaust gas;
- an oxygen ion and an electron are transferred in the oxygen ion-permeable conductor ceramic film; and
- oxygen is obtained from the transferred oxygen ion.

[Claim 3] A film reaction apparatus, wherein:

- a partial pressure of an oxygen gas in one of surfaces of an oxygen ion-permeable conductor ceramic film is increased while a partial pressure of an oxygen gas in the other of the surfaces thereof is reduced;

- a combustion exhaust gas is supplied to one of the surfaces with a high oxygen gas partial pressure and an inert gas is supplied to the other of the surfaces with a low oxygen gas partial pressure;

- a temperature is maintained within a range from 200 °C to 1200 °C;

- oxygen is drawn from the combustion exhaust gas;
- an oxygen ion and an electron are transferred in the oxygen ion-permeable conductor ceramic film; and
- oxygen is obtained from the transferred oxygen ion.

[Claim 4] A film reaction apparatus, wherein:

- a partial pressure of an oxygen gas in one of surfaces of an oxygen ion-permeable conductor ceramic film is increased while a partial pressure of an oxygen gas in the other of the surfaces thereof is reduced;

- air is supplied to one of the surfaces with a high oxygen gas partial pressure and a gas containing hydrocarbon is supplied to the other of the surfaces with a low oxygen gas partial pressure;

- a temperature is maintained within a range from 200 °C to 1200 °C;

- oxygen is drawn from the air;
- an oxygen ion and an electron are transferred in the oxygen ion-permeable conductor ceramic film; and
- hydrocarbon such as CH₄ in the supplied gas is partially oxidized with the transferred oxygen ion to obtain CO and H₂.

[Claim 5] A film reaction apparatus, wherein:

- a partial pressure of an oxygen gas in one of surfaces of an oxygen ion-permeable conductor ceramic film is increased while a partial pressure

of an oxygen gas in the other of the surfaces thereof is reduced by evacuation;

air is supplied to one of the surfaces with a high oxygen gas partial pressure;

a temperature is maintained within a range from 200 °C to 1200 °C;

oxygen is drawn from the air;

an oxygen ion and an electron are transferred in the oxygen ion-permeable conductor ceramic film; and

oxygen is obtained from the transferred oxygen ion.

[Claim 6] A film reaction apparatus, wherein;

a partial pressure of an oxygen gas in one of surfaces of an oxygen ion-permeable conductor ceramic film is increased while a partial pressure of an oxygen gas in the other of the surfaces thereof is reduced;

air is supplied to one of the surfaces with a high oxygen gas partial pressure and an inert gas is supplied to the other of the surfaces with a low oxygen gas partial pressure;

a temperature is maintained within a range from 200 °C to 1200 °C;

oxygen is drawn from the air;

an oxygen ion and an electron are transferred in the oxygen ion-permeable conductor ceramic film; and

oxygen is obtained from the transferred oxygen ion.

[Claim 7] A gas synthesizing system, comprising a gas compressing means for compressing a combustion exhaust gas, a heating means for heating the compressed gas to a high temperature, the film reaction apparatus as set forth in Claim 1, and a heating means for heating the film reaction container, wherein:

hydrocarbon is supplied to the oxygen ion-permeable conductor ceramic film;

oxygen is drawn from the combustion exhaust gas or from a nitrogen oxide contained in the combustion exhaust gas;

an oxygen ion and an electron are transferred in the oxygen ion-permeable conductor ceramic film; and

hydrocarbon such as CH₄ in the supplied gas is partially oxidized

with the transferred oxygen ion to obtain CO and H₂.

[Claim 8] A gas synthesizing system, comprising a gas compressing means for compressing a combustion exhaust gas, a heating means for heating the compressed gas to a high temperature, the film reaction apparatus as set forth in Claim 2, and a heating means for heating the film reaction container, wherein:

- a partial pressure of an oxygen gas in one of surfaces of an oxygen ion-permeable conductor ceramic film is reduced by evacuation;

- oxygen is drawn from the combustion exhaust gas or from a nitrogen oxide contained in the combustion exhaust gas;

- an oxygen ion and an electron are transferred in the oxygen ion-permeable conductor ceramic film; and

- oxygen is obtained from the transferred oxygen ion.

[Claim 9] A gas synthesizing system, comprising a gas compressing means for compressing a combustion exhaust gas, a heating means for heating the compressed gas to a high temperature, the film reaction apparatus as set forth in Claim 3, and a heating means for heating the film reaction container, wherein:

- an inert gas is supplied to the oxygen ion-permeable conductor ceramic film;

- an oxygen ion and an electron are transferred in the oxygen ion-permeable conductor ceramic film; and

- oxygen is obtained from the transferred oxygen ion.

[Claim 10] A system for producing air with a high concentration of oxygen, the system comprising:

- a film reaction apparatus wherein a partial pressure of an oxygen gas in one of surfaces of an oxygen ion-permeable conductor ceramic film is increased while a partial pressure of an oxygen gas in the other of the surfaces thereof is reduced, a combustion exhaust gas is supplied to one of the surfaces with a high oxygen gas partial pressure and air of a normal pressure is supplied to the other of the surfaces with a low oxygen gas partial pressure, a temperature is maintained within a range from 200 °C to 1200 °C, oxygen is drawn from the combustion exhaust gas, an oxygen ion and an electron are transferred in the oxygen ion-permeable conductor ceramic film, and air with concentrated oxygen is obtained from the

transferred oxygen ion;

a gas compressing means for compressing a combustion exhaust gas in one of the surfaces with a high oxygen gas partial pressure,

a heating means for heating the compressed gas to a high temperature; and

a heating means for heating the film reaction container,

wherein air with concentrated oxygen is obtained.

[Claim 11] A gas synthesizing system, comprising a gas compressing means for compressing air, a heating means for heating the compressed gas to a high temperature, the film reaction apparatus as set forth in Claim 4, and a heating means for heating the film reaction container, wherein:

hydrocarbon is supplied to the oxygen ion-permeable conductor ceramic film;

an oxygen ion and an electron are transferred in the oxygen ion-permeable conductor ceramic film; and

hydrocarbon such as CH_4 in the supplied gas is partially oxidized with the transferred oxygen ion to obtain CO and H_2 .

[Claim 12] A gas synthesizing system, comprising a gas compressing means for compressing air, a heating means for heating the compressed gas to a high temperature, the film reaction apparatus as set forth in Claim 5, and a heating means for heating the film reaction container, wherein:

a partial pressure of an oxygen gas in one of surfaces of an oxygen ion-permeable conductor ceramic film is reduced by evacuation;

an oxygen ion and an electron are transferred in the oxygen ion-permeable conductor ceramic film; and

oxygen is obtained from the transferred oxygen ion.

[Claim 13] A gas synthesizing system, comprising a gas compressing means for compressing air, a heating means for heating the compressed gas to a high temperature, the film reaction apparatus as set forth in Claim 6, and a heating means for heating the film reaction container, wherein:

an inert gas is supplied to one of surfaces of the oxygen ion-permeable conductor ceramic film,

an oxygen ion and an electron are transferred in the oxygen ion-permeable conductor ceramic film; and

oxygen is obtained from the transferred oxygen ion.

[Claim 14] A system for producing air with a high concentration of oxygen, the system comprising:

- a film reaction apparatus wherein a partial pressure of an oxygen gas in one of surfaces of an oxygen ion-permeable conductor ceramic film is increased while a partial pressure of an oxygen gas in the other of the surfaces thereof is reduced, air is supplied to one of the surfaces with a high oxygen gas partial pressure and air of a normal pressure is supplied to the other of the surfaces with a low oxygen gas partial pressure, a temperature is maintained within a range from 200 °C to 1200 °C, oxygen is drawn from the air, an oxygen ion and an electron are transferred in the oxygen ion-permeable conductor ceramic film, and air with concentrated oxygen is obtained from the transferred oxygen ion;

- a gas compressing means for compressing the air supplied to one of the surfaces with a high oxygen gas partial pressure,

- a heating means for heating the compressed gas to a high temperature;

- the film reaction apparatus; and

- a heating means for heating the film reaction container,

- wherein air with concentrated oxygen is obtained.

[Claim 15] The film reaction apparatus as set forth in Claims 1 and 4; wherein a catalyst active in partially oxidizing hydrocarbon is disposed in the low oxygen partial pressure side of the oxygen ion-permeable conductor ceramic film, on which CO and H₂ are obtained by partially oxidizing hydrocarbon.

[Claim 16] The film reaction apparatus as set forth in Claims 1-3, wherein a catalyst active in decomposing NO_x is disposed in the high oxygen partial pressure side of the oxygen ion-permeable conductor ceramic film, on which the combustion exhaust gas is supplied.

[Claim 17] A gas synthesizing system, wherein methanol is synthesized from a synthesis gas obtained by the film reaction apparatus as set forth in Claim 1 or 4, using a methanol synthesizing means.

[Claim 18] A gas synthesizing system obtained by combining the film reaction apparatus as set forth in Claim 2 or 3 with the film reaction apparatus as set forth in Claim 1, wherein the steps of

- supplying a combustion exhaust gas to the film reaction apparatus

as set forth in Claim 2 or 3;

drawing oxygen from the combustion exhaust gas;

manufacturing a synthesis gas of hydrogen and carbon monoxide by the film reaction apparatus as set forth in Claim 1; and

rendering a nitrogen oxide in the combustion exhaust gas harmless with said structure as well as synthesizing methanol from an obtained synthesis gas, using a methanol synthesizing means

are performed in this order.

[Claim 19] A gas synthesizing system obtained by combining the system as set forth in Claim 8 or 9 with the system as set forth in Claim 7, wherein the steps of

supplying a combustion exhaust gas to the system as set forth in Claim 8, 9 or 10;

drawing oxygen from the combustion exhaust gas;

manufacturing a synthesis gas of hydrogen and carbon monoxide by the system as set forth in Claim 7; and

rendering a nitrogen oxide in the combustion exhaust gas harmless with said structure as well as synthesizing methanol from an obtained synthesis gas, using a methanol synthesizing means

are performed in this order.

[Claim 20] A gas synthesizing system obtained by combining the film reaction apparatus as set forth in Claim 2 or 3 with the film reaction apparatus as set forth in Claim 1, wherein a synthesis gas and oxygen obtained are used as fuel gases of a fuel cell.

[Claim 21] A gas synthesizing system using the film reaction apparatus as set forth in Claim 2 or 3, wherein obtained oxygen is used as a fuel gas of a coal gas furnace.

Paragraphs [0063] through [0065]

[0063] As shown in Figure 11, the present embodiment relates to the composite electric-power generation system including the gas turbine 52 which generates electric power, using the natural gas 51 which is a fuel, the exhaust heat recovery boiler 54 using the exhaust gas 53 from the gas turbine 52 as a heat source, and the steam turbine 55 which generates electric power, using steam generated from the exhaust heat recovery

boiler 54. In this composite electric-power generation system, the exhaust gas 53 supplied from the gas turbine 52 to the exhaust heat recovery boiler 54 is sequentially supplied to a first stage film reaction apparatus 56A and a second stage film reaction apparatus 56B. Further, oxygen is manufactured by separating oxygen in the combustion exhaust gas in the first stage film reaction apparatus 56A and a nitrogen oxide in the exhaust gas is denitrated and the synthesis gas 57 is synthesized by partially oxidizing the natural gas 51 with the separated oxygen in the second stage film reaction apparatus 56B.

[0064] The respective configurations of the first stage film reaction apparatus 56A and the second stage film reaction apparatus 56B are the same as shown in Figure 10. Figure 12 shows the outline of the operations thereof. As shown in the drawing, after only oxygen (pure oxygen) is drawn from the exhaust gas 53 so that the concentration of oxygen in the exhaust gas 53 is reduced in the first stage film reaction apparatus 56A, a nitrogen oxide in the exhaust gas is denitrated and the synthesis gas 57 is synthesized by partially oxidizing the natural gas 51 separately supplied to the lower pressure side with the oxygen separated from the nitride oxide in the exhaust gas in the second stage film reaction apparatus 56B. In a case where an inert gas is used for the lower pressure surface of the first stage film reaction apparatus 56A, where oxygen transmits, the exhaust gas can be effectively used by supplying part of nitrogen obtained from the high pressure side of the second stage film reaction apparatus 56B.

[0065] The oxygen and synthesis gas obtained can be used as oxygen for combustion or the raw material of a synthesis gas for methanol synthesis, respectively. Alternatively, oxygen separated in the first stage film reaction apparatus 56A and the hydrogen (H_2) synthesized with the synthesis gas 57 can be used as part of fuels to be used in the solid electrolyte-type fuel cell (SOFC) 71, as indicated in Figure 11 by a dashed line.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-12401
(P2002-12401A)

(43) 公開日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 1 B 3/36		C 0 1 B 3/36	4 D 0 0 6
B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22	4 G 0 4 0
71/02	5 0 0	71/02	5 0 0 4 G 0 4 2
B 0 1 J 23/58		B 0 1 J 23/58	M 4 G 0 6 9
23/755		C 0 1 B 13/02	Z A B Z 5 H 0 2 7
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-189205 (P2000-189205)

(22) 出願日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(71) 出願人 595113314
三浦 則雄
福岡県福岡市中央区平尾1-11-18-1402
(71) 出願人 500297317
寺岡 靖剛
長崎県長崎市大園町2227-1-909
(71) 出願人 594017606
石原 達己
大分県大分市鷺野950番地22号
(74) 代理人 100078499
弁理士 光石 俊郎 (外2名)

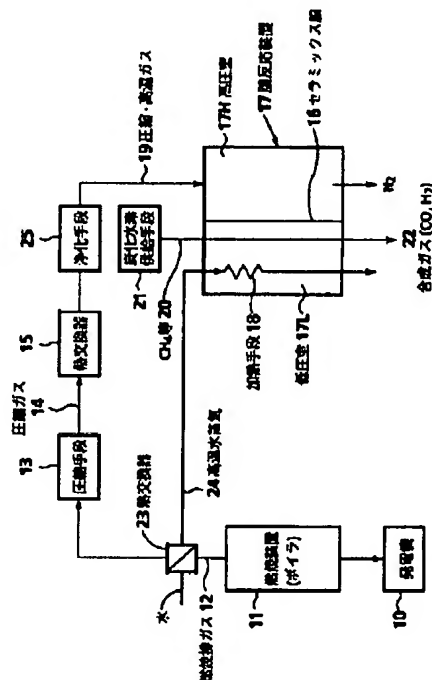
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜反応装置及びガス合成システム

(57) 【要約】

【課題】 膜反応装置並びに該装置を用いた有用ガス生成方法、脱硝方法及び酸素製造方法を提供する。

【解決手段】 発電機10等を駆動する燃焼装置（ボイラ）11からの燃焼排ガス12を圧縮する圧縮手段13と、該圧縮ガス14を加熱する加熱手段である熱交換器15と、酸素イオン・電子混合導電体セラミックス膜16を隔壁として、一方を酸素分圧の高い高压室17Hとすると共に他方を酸素分圧の低い低压室17Lとしてなる膜反応装置17と、該膜反応装置17を加熱する加熱手段18とを具備してなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に燃焼排ガスを供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に炭化水素を含有するガスを供給すると共に、

温度を 200～1200℃に維持し、

上記燃焼排ガス中の酸素若しくは窒素酸化物から酸素を引き抜き、

上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、

該移動した酸素イオンにより、上記供給したガス中の C_2H_4 等の炭化水素を部分酸化して CO 及び H_2 を得ることを特徴とする膜反応装置。

【請求項 2】 酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面を真空排気により酸素ガス分圧を低くし、

一方の酸素ガス分圧の高い面に燃焼排ガスを供給し、

温度を 200～1200℃に維持し、

上記燃焼排ガス中の酸素を引き抜き、

上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、

該移動した酸素イオンから酸素を得ることを特徴とする膜反応装置。

【請求項 3】 酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、

一方の酸素ガス分圧の高い面に燃焼排ガスを供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に不活性ガスを供給し、

温度を 200～1200℃に維持し、

上記燃焼排ガス中の酸素を引き抜き、

上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、

該移動した酸素イオンから酸素を得ることを特徴とする膜反応装置。

【請求項 4】 酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、

一方の酸素ガス分圧の高い面に空気を供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に炭化水素を含有するガスを供給すると共に、

温度を 200～1200℃に維持し、

上記空気から酸素を引き抜き、

上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、

該移動した酸素イオンにより、上記供給したガス中の C_2H_4 等の炭化水素を部分酸化して CO 及び H_2 を得ることを特徴とする膜反応装置。

【請求項 5】 酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面を真空排気し、酸素ガス分圧を低くし、

一方の酸素ガス分圧の高い面に空気を供給し、

温度を 200～1200℃に維持し、

上記空気から酸素を引き抜き、

上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、

該移動した酸素イオンから酸素を得ることを特徴とする膜反応装置。

【請求項 6】 酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、

一方の酸素ガス分圧の高い面に空気を供給すると共に、

他方の酸素ガス分圧の低い面に不活性ガスを供給し、

温度を 200～1200℃に維持し、

上記燃焼排ガス中の酸素を引き抜き、

上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、

該移動した酸素イオンから酸素を得ることを特徴とする膜反応装置。

【請求項 7】 燃焼排ガスを圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、

請求項 1 の膜反応装置と、

上記膜反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、

上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜に炭化水素を供給し、

上記燃焼排ガス中の酸素若しくは窒素酸化物から酸素を引き抜き、

上記セラミックス膜中で酸素イオン及び電子を移動させ、

該移動した酸素イオンにより、上記供給したガス中の C_2H_4 等の炭化水素を部分酸化して CO 及び H_2 を得ることを特徴とするガス合成システム。

【請求項 8】 燃焼排ガスを圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、

請求項 2 の膜反応装置と、

上記膜反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面

を真空排気により低酸素分圧化し、上記燃焼排ガス中の酸素若しくは窒素酸化物から酸素を引き抜き、

上記セラミックス膜中で酸素イオン及び電子を移動させ、

該移動した酸素イオンにより、酸素を得ることを特徴とするガス合成システム。

【請求項 9】 燃焼排ガスを圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、

請求項 3 の膜反応装置と、

上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、

上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜に不活性ガ

10

20

30

40

50

スを供給し、

上記セラミックスを酸素イオン及び電子が移動し、移動した酸素イオンにより酸素を得ることを特徴とする酸素製造システム。

【請求項 10】 酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に燃焼排ガスを供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に常圧空気を供給すると共に、温度を 200～1200℃に維持し、上記燃焼排ガスから酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、該移動した酸素イオンにより、酸素が濃縮された空気を得る膜反応装置と、

一方の酸素ガス分圧の高い面の燃焼排ガスを圧縮するガス圧縮手段と、

該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、

上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、酸素が濃縮された空気を得ることを特徴とする高酸素濃度空気製造システム。

【請求項 11】 空気を圧縮するガス圧縮手段と、

該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、

請求項 4 の膜反応装置と、

上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、

上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜に炭化水素を供給し、

上記セラミックスを酸素イオン及び電子が移動し、該移動した酸素イオンにより、上記供給したガス中の CH₄ 等の炭化水素を部分酸化して CO 及び H₂ を得ることを特徴とするガス合成システム。

【請求項 12】 空気を圧縮するガス圧縮手段と、

該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、

請求項 5 の膜反応装置と、

上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方を真空排気により低酸素分圧化し、上記セラミックスを酸素イオン及び電子が移動し、該移動した酸素イオンにより、酸素を得ることを特徴とするガス合成システム。

【請求項 13】 空気を圧縮するガス圧縮手段と、

該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、

請求項 6 の膜反応装置と、

上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方に不活性ガスを供給し、上記セラミックスを酸素イオン及び電子が移動し、該移動した酸素イオンにより、酸素を得ることを特徴とするガス合成システム。

【請求項 14】 酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に空気を供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い

面に常圧空気を供給すると共に、温度を 200～1200℃に維持し、上記空気から酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、該移動した酸素イオンにより、酸素が濃縮された空気を得る膜反応装置と、

一方の酸素ガス分圧の高い面の空気を圧縮するガス圧縮手段と、

該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、

上記の膜反応装置と、

10 上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、酸素が濃縮された空気を得ることを特徴とする高酸素濃度空気製造システム。

【請求項 15】 請求項 1、請求項 4 の膜反応装置において、

酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の炭化水素を部分酸化して CO 及び H₂ を得る低酸素分圧側に、炭化水素の部分酸化に活性な触媒を設置することを特徴とするガス合成装置。

【請求項 16】 請求項 1、請求項 2、請求項 3 の膜反

20 応装置において、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の燃焼排ガスを供給する高酸素分圧側に、NO_x の分解に活性な触媒を設置することを特徴とするガス合成装置。

【請求項 17】 請求項 1 又は 4 の膜反応装置から得られた合成ガスをメタノール合成手段を用いてメタノールを合成することを特徴とするガス合成システム。

【請求項 18】 請求項 2 又は請求項 3 の膜反応装置

と、請求項 1 の膜反応装置とを組み合わせたり、

まず、燃焼排ガスを請求項 2 又は請求項 3 の膜反応装置

30 に供給し、燃焼排ガス中の酸素を引き抜き、引き続き、請求項 1 の膜反応装置で水素、一酸化炭素の合成ガスを製造し、上記構成により燃焼排ガス中の窒素酸化物を無害化するとともに、得られた合成ガスをメタノール合成手段を用いてメタノールを合成すること特徴するガス合成システム。

【請求項 19】 請求項 8 又は請求項 9 又は請求項 10 のシステムと、請求項 7 のシステムとを組み合わせたり、

まず、燃焼排ガスを請求項 8 又は請求項 9 又は請求項 1

40 0 のシステムに供給し、燃焼排ガス中の酸素を引き抜き、引き続き、請求項 7 のシステムで水素、一酸化炭素の合成ガスを製造し、上記構成により燃焼排ガス中の窒素酸化物を無害化するとともに、得られた合成ガスをメタノール合成手段を用いてメタノールを合成すること特徴するガス合成システム。

【請求項 20】 請求項 2 又は請求項 3 の膜反応装置

と、請求項 1 の膜反応装置とを組み合わせたり、得られた合成ガスと酸素を燃料電池の燃料ガスとして用いることを特徴とするガス合成システム。

【請求項 21】 請求項 2 又は請求項 3 の膜反応装置を

用いてなり、得られた酸素を石炭ガス炉の燃焼ガスとして用いることを特徴とするガス合成システム。

【請求項 2】 請求項 4 の膜反応装置の加熱を高温ガス炉の廃熱を用いてなることを特徴とするガス合成システム。

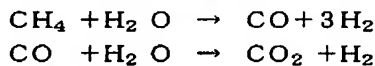
【発明の詳細な説明】

【0001】

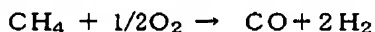
【発明の属する技術分野】本発明は、膜反応装置並びに該装置を用いた有用ガス生成方法、脱硝方法、高酸素濃縮空気製造方法及び酸素製造方法に関する。

【0002】

【背景の技術】水素 (H_2) と一酸化炭素 (CO) との混合物である合成ガスは、メタノール及びアンモニア等の各種合成原料として、その他、石油精製用の水素源と



【0004】ところで、上記スチームリフォーミングプロセスにおいては、上記触媒性能を維持させるためには、触媒上の炭素析出防止及び原料ガス中に含まれる硫黄成分による触媒被毒を防止する必要がある。また、炭素の析出を防止するために、水蒸気の量は(1)式の反応で消費される 3 倍程度が必要となる。また、排ガス中の硫黄被毒を防止するために、改質触媒供給前に脱硫装置



【0006】この反応は発熱反応であり、1000℃以上の高温に達するので、耐熱性の高い触媒が必要である。この部分酸化は、上記スチームリフォーミングプロセスの場合と比較して、触媒表面に炭素が析出し易い傾向がある。この炭素の析出には、触媒活性の低下をもたらすばかりではなく、時には触媒反応管の閉塞といった深刻な問題を引き起こす可能性がある。また、酸素供給用のプラントが別途必要となるという問題がある。

【0007】本発明は上記問題に鑑み、膜反応装置並びに該装置を用いたガス合成システム、並びに脱硝方法及び酸素製造システムを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】前述した課題を解決する【請求項 1】の発明は、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に燃焼排ガスを供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に炭化水素を含有するガスを供給すると共に、温度を 200～1200℃に維持し、上記燃焼排ガス中の酸素若しくは窒素酸化物から酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、該移動した酸素イオンにより、上記供給したガス中の CH_4 等の炭化水素を部分酸化して CO 及び H_2 を得ることを特徴とする。

【0009】【請求項 2】の発明は、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高く

して製造されている。水素 (H_2) と一酸化炭素 (CO) との合成ガスは、従来においては、主に下記のような化学反応プロセスによって製造されている。

【0003】(1) スチームリフォーミングプロセス
ニッケル (Ni) 等を主成分とする触媒上でメタン (CH_4) 等の炭化水素と水蒸気とを高温で反応させる。下記(1)式に示すように、メタン改質反応は、吸熱反応であり、炭化水素はスチームと共に触媒が充填された反応管にガス状態で供給され、反応に必要な熱は外部から加熱して供給している。反応管出口のガス組成は、入口の S/C 比 (スチームモル数/原料炭化水素のカーボンモル数) 及び温度、圧力に依存する。ここで、一般的には反応温度は 400～1000 (～1200℃) 程度の高温度域で行われる。

(吸熱) …(1)

(発熱) …(2)

を設置する必要がある。すなわち、当該方法を実施する場合においては、多量の熱供給及び水蒸気の供給が必要となり、さらに脱硫等の前処理工程が必要なため、きわめてエネルギー消費の多いプロセスである。

【0005】(2) 部分酸化プロセス

例えばニッケル (Ni) 等を主成分とする触媒上でメタン等の炭化水素と酸素とを反応させている。

(発熱) …(3)

すると共に、他方の面を真空排気により酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に燃焼排ガスを供給し、温度を 200～1200℃に維持し、上記燃焼排ガス中の酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、該移動した酸素イオンから酸素を得ることを特徴とする。

【0010】【請求項 3】の発明は、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に燃焼排ガスを供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に不活性ガスを供給し、温度を 200～1200℃に維持し、上記燃焼排ガス中の酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、該移動した酸素イオンから酸素を得ることを特徴とする。

【0011】【請求項 4】の発明は、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に空気を供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に炭化水素を含有するガスを供給すると共に、温度を 200～1200℃に維持し、上記空気から酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、該移動した酸素イオンにより、上記供給したガス中の CH_4 等の炭化水素を部分酸化して CO 及び H_2 を得

ることを特徴とする。

【0012】〔請求項5〕の発明は、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面を真空排気し、酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に空気を供給し、温度を200～1200℃に維持し、上記空気から酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、該移動した酸素イオンから酸素を得ることを特徴とする。

【0013】〔請求項6〕の発明は、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に空気を供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に不活性ガスを供給し、温度を200～1200℃に維持し、上記燃焼排ガス中の酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、該移動した酸素イオンから酸素を得ることを特徴とする。

【0014】〔請求項7〕の発明は、燃焼排ガスを圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、請求項1の膜反応装置と、上記膜反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜に炭化水素を供給し、上記燃焼排ガス中の酸素若しくは窒素酸化物から酸素を引き抜き、上記セラミックス膜中で酸素イオン及び電子を移動させ、該移動した酸素イオンにより、上記供給したガス中のCH₄等の炭化水素を部分酸化してCO及びH₂を得ることを特徴とする。

【0015】〔請求項8〕の発明は、燃焼排ガスを圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、請求項2の膜反応装置と、上記膜反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面を真空排気により低酸素分圧化し、上記燃焼排ガス中の酸素若しくは窒素酸化物から酸素を引き抜き、上記セラミックス膜中で酸素イオン及び電子を移動させ、該移動した酸素イオンにより、酸素を得ることを特徴とする。

【0016】〔請求項9〕の発明は、燃焼排ガスを圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、請求項3の膜反応装置と、上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜に不活性ガスを供給し、上記セラミックスを酸素イオン及び電子が移動し、移動した酸素イオンにより酸素を得ることを特徴とする。

【0017】〔請求項10〕の発明は、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に燃焼排ガスを供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に常圧空気を供給すると共に、温度を200～1200℃に維持し、上記燃焼

排ガスから酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、該移動した酸素イオンにより、酸素が濃縮された空気を得る膜反応装置と、一方の酸素ガス分圧の高い面の燃焼排ガスを圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、酸素が濃縮された空気を得ることを特徴とする。

【0018】〔請求項11〕の発明は、空気を圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、請求項4の膜反応装置と、上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜に炭化水素を供給し、上記セラミックスを酸素イオン及び電子が移動し、該移動した酸素イオンにより、上記供給したガス中のCH₄等の炭化水素を部分酸化してCO及びH₂を得ることを特徴とする。

【0019】〔請求項12〕の発明は、空気を圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、請求項5の膜反応装置と、上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方を真空排気により低酸素分圧化し、上記セラミックスを酸素イオン及び電子が移動し、該移動した酸素イオンにより、酸素を得ることを特徴とする。

【0020】〔請求項13〕の発明は、空気を圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、請求項6の膜反応装置と、上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方に不活性ガスを供給し、上記セラミックスを酸素イオン及び電子が移動し、該移動した酸素イオンにより、酸素を得ることを特徴とする。

【0021】〔請求項14〕の発明は、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に空気を供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に常圧空気を供給すると共に、温度を200～1200℃に維持し、上記空気から酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、該移動した酸素イオンにより、酸素が濃縮された空気を得る膜反応装置と、一方の酸素ガス分圧の高い面の空気を圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、上記の膜反応装置と、上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、酸素が濃縮された空気を得ることを特徴とする。

【0022】〔請求項15〕の発明は、請求項1、請求項4の膜反応装置において、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の炭化水素を部分酸化してCO及びH₂を

10

20

30

40

50

得る低酸素分圧側に、炭化水素の部分酸化に活性な触媒を設置することを特徴とする。

【0023】[請求項16]の発明は、請求項1、請求項2、請求項3の膜反応装置において、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の燃焼排ガスを供給する高酸素分圧側に、 NO_x の分解に活性な触媒を設置することを特徴とする。

【0024】[請求項17]の発明は、請求項1又は4の膜反応装置から得られた合成ガスをメタノール合成手段を用いてメタノールを合成することを特徴とする。

【0025】[請求項18]の発明は、請求項2又は請求項3の膜反応装置と請求項1の膜反応装置を組み合わせたり、まず、燃焼排ガスを請求項2又は請求項3の膜反応装置に供給し、燃焼排ガス中の酸素を引き抜き、引き続き、請求項1の膜反応装置で水素、一酸化炭素の合成ガスを製造し、上記構成により燃焼排ガス中の窒素酸化物を無害化するとともに、得られた合成ガスをメタノール合成手段を用いてメタノールを合成すること特徴する。

【0026】[請求項19]の発明は、請求項8又は請求項9又は請求項10のシステムと請求項7のシステムとを組み合わせたり、まず、燃焼排ガスを請求項8又は請求項9又は請求項10のシステムに供給し、燃焼排ガス中の酸素を引き抜き、引き続き、請求項7のシステムで水素、一酸化炭素の合成ガスを製造し、上記構成により燃焼排ガス中の窒素酸化物を無害化するとともに、得られた合成ガスをメタノール合成手段を用いてメタノールを合成すること特徴する。

【0027】[請求項20]の発明は、請求項2又は請求項3の膜反応装置と、請求項1の膜反応装置とを組み合わせたり、得られた合成ガスと酸素を燃料電池の燃料ガスとして用いることを特徴とする。

【0028】[請求項21]の発明は、請求項2又は請求項3の膜反応装置を用いてなり、得られた酸素を石炭ガス炉の燃焼ガスとして用いることを特徴とする。

【0029】[請求項22]の発明は、請求項4の膜反応装置の加熱を高温ガス炉の廃熱を用いてなることを特徴とする。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を以下に説明するが、本発明はこれらの実施の形態に限定されるものではない。

【0031】[第1の実施の形態]本発明の第1の実施の形態を図1を用いて説明する。図1は本実施の形態にかかる合成ガス製造システムの概略図である。図1に示すように、本実施の形態にかかるシステムは、例えば発電機10等を駆動する燃焼装置(ボイラ)11からの燃焼排ガス12を圧縮する圧縮手段13と、該圧縮ガス14を加熱する加熱手段である熱交換器15と、該圧縮した燃焼排ガスを浄化する浄化手段25と、酸素イオン透

過性導電体セラミックス膜(以下「セラミックス膜」ともいう)16を隔壁として、一方を酸素分圧の高い高压室17Hとすると共に他方を酸素分圧の低い低压室17Lとしてなる膜反応装置17と、該膜反応装置17を加熱する加熱手段18とを具備してなるものである。

【0032】そして、上記高压室17H側に圧縮・高温ガス19を供給すると共に、低压室17L側に炭化水素(例えば CH_4 等)20を含有した例えば天然ガスを炭化水素供給手段21から供給し、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16を加熱手段18により加熱し、上記圧縮・高温ガス19の窒素酸化物から酸素を引き抜き、上記セラミックス膜16中で酸素イオン及び電子を移動させ、該移動した酸素イオンにより、上記供給したガス中の CH_4 等の炭化水素20を部分酸化して CO 及び H_2 等の合成ガス22を得るようにしたものである。

【0033】上記加熱手段18は本実施の形態では、燃焼排ガス12の廃熱を熱交換する熱交換器23により水を加熱して高温水蒸気24としており、廃熱を回収することで熱利用率を向上させている。

【0034】上記装置によれば、上記セラミックス膜16中で酸素イオン及び電子を移動させ、該移動した酸素イオンにより、上記供給した天然ガス中の CH_4 等の炭化水素20を部分酸化して CO 及び H_2 を得ることができ。

【0035】上記膜反応装置17の酸素分離の原理を図2に示す。図2に示すように、本実施の形態にかかる膜反応装置17は、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16の一方の面の酸素ガス分圧を高くして高压室17Hを形成すると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くして低压室17Lを形成してなるものであり、一方の酸素ガス分圧の高い面に燃焼排ガスである圧縮・高温ガス19を供給すると共に、他方の酸素ガス分圧を低い面に炭化水素を含有するガス20を炭化水素供給手段21から供給すると共に、加熱手段18により膜反応装置17内の温度を200～1200℃に維持し、上記燃焼排ガスである圧縮・高温ガス19中の窒素酸化物(NO_x)から酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16内で酸素イオン(O^{2-})及び電子(e^-)を移動させてなり、該移動した酸素イオン(O^{2-})により、上記供給した CH_4 等の炭化水素を部分酸化して CO 及び H_2 を得るようにしている。

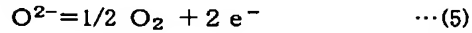
【0036】すなわち、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16を隔壁として、一方を高酸素分圧(高压室17H)とすると共に、他方を低酸素分圧(低压室17L)とし、高酸素分圧側の面で酸素は、下記(4)式に示すように、膜表面で電子(e^-)を受け取って酸素イオン(O^{2-})となる。



【0037】酸素イオン(O^{2-})は酸素イオン透過性導

11

電体セラミックス膜16中を低酸素分圧側へ向かって拡散し、下記(4)式に示すように、低酸素分圧側の表面で電子を放出して酸素ガス(O_2)となる。そして、供給された炭化水素(例えば CH_4 等)20と反応し、下記(5)式に示すように、部分酸化して CO 、 H_2 を合成する。



$$J \cdot x = D \cdot k \cdot (P_L O_2^{-0.5} P_H O_2^{-0.5}) \quad \dots(I)$$

ここで、式(I)中、

Jは、酸素透過速度($cm^3 \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$)

xは、透過方向の厚さ(cm)

Dは酸素イオンの拡散定数

kは定数

$P_H O_2$ は高酸素分圧(気圧)

$P_L O_2$ は低酸素分圧(気圧)である。

【0039】例えば、低酸素分圧($P_L O_2$)が一定値(A)であるとする、酸素透過速度は高酸素分圧にのみ依存し、図3に示すような挙動となり、高酸素分圧側の酸素分圧の-0.5乗に比例する。

【0040】また、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16での反応速度は下記のパラメータに依存する。

(1) 酸素イオン導電率

上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16の酸素イオン導電率は大きいほど好ましく、例えば、0.001(S/cm)以上、より好ましくは0.01~100(S/cm)とするのが好ましい。

【0041】(2) 電子導電率

上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16の電子導電率は、大きいほど好ましく、例えば、0.1(S/cm)以上、より好ましくは1~1000(S/cm)とするのが好ましい。なお、上記酸素イオン導電率(σ_o)と電子導電率(σ_e)とは、一般に $\sigma_e > \sigma_o$ の関係であり、酸素透過量は酸素イオン導電率(σ_o)によって支配されている。

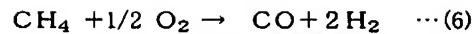
【0042】(3) 膜厚

上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16の膜厚は、薄いほど好ましく、例えば0.1~5000 μm の範囲が好適であるが、より好ましくは1~1000 μm とするのが好ましい。

【0043】(4) 膜の有効反応面積

上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16の有効反応面積は、大きいほど好ましいが、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16の単位面積当たりの酸素透過量と処理ガス量から、必要な面積が決定される。また、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16を平板若しくは円筒型に構成した際に、その単位体積あたりの有効反応面積を増加させる手段として、円筒型若しくは背反型に成型した上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16の表面を微細な凹凸や起伏を有する表面

12



【0038】上記反応は、図3に示すように、隔壁である酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16の両面の高酸素分圧と低酸素分圧との差が大きいほど進行する。ここで、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16の酸素透過量と(J)と、酸素分圧(P_{O_2})の関係は、式(I)で示される。

構造にすることが有効である。

【0044】(5) 膜の作動温度

上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16の作動温度は、200~1500℃、好ましくは200~1200℃とするのがよい。より、好ましくは500℃以上とするのがよい。この作動温度に維持するには、加熱手段を用いることにより行うが、廃熱を利用することで、システム効率を向上させることもできる。

【0045】(6) 供給ガスの圧力

高圧室17H側の酸素分圧は、0.01~40気圧、好ましくは0.01~10気圧とするのがよい。一方、低圧室17L側の酸素分圧、 10^{-2} ~ 10^{-30} 気圧、好ましくは 10^{-2} ~ 10^{-25} 気圧とするのがよい。

【0046】上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16としては、 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1$)の ABO_3 ペロブスカイト型酸化物の緻密なセラミックスを例示することができる。また、上記 ABO_3 ペロブスカイト型酸化物以外のものとしては、例えば $SrFeCo_{0.5}O_x$ を例示することができる。

【0047】上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16は、脱硝のみならず、図4に示すように、燃焼排ガス中の SO_x からも酸素を引き抜き、脱硫反応も行いうることができる。なお、表面にS成分が残存するために、活性点が消失するが、定期的に付着したS分を表面から除去するようにすればよい。

【0048】上記得られた有用な合成ガス22は例えばメタノール等の合成手段によりメタノール等を効率よく合成することができる。

【0049】[第2の実施の形態]図5は第2の実施の形態にかかる膜反応装置の概略図である。図1においては、膜反応装置17として平面状の酸素イオン透過性導電体セラミックス膜16を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、図5に示すように、ガス透過性で円筒状の支持体31の表面側に酸素イオン透過性導電体セラミックス膜32を形成して反応容器33を構成するようにしてもよい。

【0050】ここで、上記支持体31としては、安定化ジルコニアやアルミナ等のセラミックス製のものを原料とし、例えば原料セラミックス粒子と有機系バインダとを混合したものを押出し成形により円筒状に成型し、1000℃以上で焼成することにより、得ることができる。焼成後の多孔質支持体の気孔率は30~35%であ

り、ガス透過性が良好である。この円筒管の大きさは、一例として直径が20～30mm、肉厚が1～3mmとすればよい。なお、肉厚はガス透過性の点から薄いほど好ましい。

【0051】図5に示す実施の形態の場合には、燃焼排ガス12を圧縮して高温状態として円筒状の支持体31の内部に供給し、外部を低圧側として該面に炭化水素(CH_4)34を供給しているの、上記セラミックス膜32により分離した酸素と反応して部分酸化により、合成ガス(CO , H_2)を合成している。なお、上記燃焼排ガス12の代わりに空気を用いることにより、空気中の酸素を引き抜いて酸素イオン透過性導電体セラミックス膜32をイオン状態で移動させ、炭化水素34等を部分酸化することで、有用な合成ガスを合成することもできる。

【0052】〔第3の実施の形態〕図6は第3の実施の形態にかかる膜反応装置の概略図である。本実施の形態の構成は、第2の実施の形態と同様であるが、外部の低圧側の面に供給する炭化水素34の代わりに、不活性ガス(水蒸気含有)35を供給することで、内部に供給している窒素酸化物を脱硝し、上記セラミックス膜32により分離した酸素イオンから酸素を製造するようにしている。これにより、本実施の形態では、燃焼装置(ボイラ)等の排ガス中の窒素酸化物を無害化することができる。上記不活性ガスの代わりに真空排気、常圧空気を用いることにより、内部に供給している燃焼排ガス中の窒素酸化物を脱硝することもできる。

【0053】〔第4の実施の形態〕図7は第3の実施の形態にかかる膜反応装置の概略図である。図7に示す実施の形態の場合には、燃焼排ガス12を圧縮して高温状態として円筒状の支持体31の内部に供給し、外部に不活性ガス35を供給しているの、燃焼排ガス12中の酸素を上記セラミックス膜32により分離させており、酸素製造作用がなされていることになる。上記不活性ガスの代わりに真空排気することにより、燃焼排ガス12中の酸素を上記セラミックス膜32により分離させて純酸素を製造することができる。さらに上記不活性ガスの代わりに常圧空気を流通させることにより、酸素を濃縮した空気を製造することができる。上記セラミックス膜32により酸素を分離した後の低酸素濃度のガスからは、窒素が得られるが、上記の外部に不活性ガスを供給する場合、この窒素をセラミックス膜32の外部の低圧面の不活性ガス35に供給することで排ガスの有効利用が可能となる。

【0054】また、第2の実施形態、第3の実施形態及び第4の実施形態の場合、円筒状支持体31の内外面に供給するガス種類を逆転させて供給しても、同様の作用を行うことが可能である。

【0055】なお、第3の実施の形態と第4の実施の形態とは、供給する燃焼排ガスを個々の条件とすること

で、別々の作用を行わせることもできるし、脱硝と酸素製造とを同時に行うこともできる。

【0056】また、本実施の形態のように、高圧室側17Hに燃焼排ガス12を供給する代わりに、空気を供給することにより、空気中の酸素を濃縮することができる。

【0057】上述した第2乃至第4の実施の形態にかかる膜反応装置は上述した図1に示す膜反応装置17の代わりに用いることにより、合成ガスの製造や酸素製造するシステムとすることができる。

【0058】〔第5の実施の形態〕本発明の第5の実施の形態の合成ガス製造システムを図8を用いて説明する。図8は本実施の形態にかかる合成ガス製造システムの概略図である。本実施の形態は、高温ガス炉の廃熱を利用した膜反応装置での合成ガスの製造システムである。図8に示すように、本実施の形態は、高温ガス炉41と該高温ガス炉41の廃熱をヘリウム(He)を用いて回収する中間熱交換器42と、該中間熱交換器42の熱をヘリウム(He)を用いて回収した加熱手段43を有する膜反応装置44とを備えてなるものである。本実施の形態では、膜反応装置44は円筒型の反応装置であり、円筒内部を低圧室44Lとすると共に、円筒外部を高圧室44Hとし、高圧側の円筒表面側に圧縮して高温とした空気45を供給すると共に、低圧側の内部に天然ガス(CH_4)46を供給し、膜反応装置44で分離した酸素と反応させることで、有用な合成ガス(CO , H_2)を得るようにしている。

【0059】〔第6の実施の形態〕本発明の第6の実施の形態を図9を用いて説明する。図9は本実施の形態にかかる合成ガス製造システムの概略図である。本実施の形態は、ガスタービン複合発電に膜反応装置を適用し、合成ガスの製造と共に、ガスタービンから排出される排ガス中の窒素酸化物を脱硝するシステムである。

【0060】図9に示すように、本実施の形態は、燃料である天然ガス51により発電するガスタービン52と、該ガスタービン52からの排ガス53を熱源とする排熱回収ボイラ54と、該排熱回収ボイラ54により発生した蒸気で発電する蒸気タービン55とからなる複合発電システムにおいて、ガスタービン52から排熱回収ボイラ54へ供給される排ガス53を膜反応装置56に供給し、脱硝すると共に合成ガス(CO , H_2)57の製造をするようにしたものである。

【0061】上記膜反応装置56は図10に示すように、円筒状の容器本体61内に円筒状の支持体62の表面に酸素イオン透過性導電体セラミックス膜63を形成してなる反応管63を配設してなり、内部を高圧室61Hにして圧縮・加熱した排ガス53を供給し、外部の低圧室61Lにガスタービン52に供給する天然ガス51の一部を供給することで、合成ガス57を製造するようにしている。

【0062】〔第7の実施の形態〕本発明の第7の実施の形態を図11を用いて説明する。図11は本実施の形態にかかる合成ガス製造システムの概略図である。本実施の形態は、ガスタービン複合発電に膜反応装置を適用し、合成ガスの製造と共に、ガスタービンから排出される排ガス53から、先ず酸素(O_2)のみを分離し、その後排ガス53中の窒素酸化物を脱硝する複合膜反応システムである。

【0063】図11に示すように、本実施の形態は、燃料である天然ガス51により発電するガスタービン52と、該ガスタービン52からの排ガス53を熱源とする排熱回収ボイラ54と、該排熱回収ボイラ54により発生した蒸気で発電する蒸気タービン55とからなる複合発電システムにおいて、ガスタービン52から排熱回収ボイラ54へ供給される排ガス53を第1段膜反応装置56Aと第2段膜反応装置56Bとに順次供給し、第1段膜反応装置56Aにおいては燃焼排ガス中の酸素を分離して酸素の製造をすると共に、第2段膜反応装置56Bにおいては排ガス中の窒素酸化物を脱硝し、且つ分離された酸素により天然ガス51を部分酸化して合成ガス57を合成するようにしたものである。

【0064】上記第1段膜反応装置56A及び第2段膜反応装置56Bの構成は図10のものと同様である。図12はその作用の概要を示す図面であり、同図に示すように、第1段膜反応装置56Aでは、排ガス53中の酸素(純 O_2)のみを取り出し、排ガス53中の酸素濃度を低くし、次いで第2段膜反応装置56Bで排ガス中の窒素酸化物を脱硝すると共に、第2段膜反応装置56Bで排ガス中の窒素酸化物から分離した酸素により、別途低圧側に供給された天然ガス51を部分酸化して合成ガス57を合成するようにしたものである。第1段膜反応装置56Aの酸素が透過してくる低圧面に、不活性ガスをを用いる場合には、第2段膜反応装置56Bの高圧面から得られる窒素の一部を供給することで、排ガスの有効利用ができる。

【0065】上記得られた酸素や合成ガスは燃焼用の酸素やメタノール合成用の合成ガスの原料として使用することができるが、図11中破線で示すように、上記第1段膜反応装置56Aで分離された酸素(O_2)と、合成ガス57で合成された水素(H_2)とを固体電解質型燃料電池(SOFC)71で用いる燃料の一部として使用することもできる。

【0066】本実施の形態では、図12に示すように、得られた合成ガス57はメタノール合成システム58によりメタノール59を合成するようにしている。

【0067】〔第8の実施の形態〕本発明の第8の実施の形態を図13を用いて説明する。図13は本実施の形態にかかる合成ガス製造システムの概略図である。本実施の形態は、石炭ガス化炉からの生成ガスを利用して発電した排ガス中から酸素を分離すると共に排ガス中の窒

素酸化物を脱硝する複合膜反応システムである。

【0068】図13に示すように、本実施の形態は、内部に燃焼を行うコンバスタ81と該コンバスタ81の上方に形成されガス化反応を行うリダクタ82とを備えた火炉83と、上記コンバスタ81内に石炭を微粉状とした微粉炭84を供給する微粉炭供給手段85と、燃焼用の空気(酸素)86を供給する空気供給手段87と、リダクタ82内に微粉炭84を供給する微粉炭供給手段88とを備えてなる2段噴流床ガス化炉89と、該ガス化炉89で生成した生成ガス90を浄化する浄化手段91と、精製された生成ガスを燃料として発電するガスタービン92と、該ガスタービン92の排ガス93を浄化すると共に、排ガス中の酸素を濃縮する膜反応装置94とを備えたものである。本実施の形態では、膜反応装置94は円筒型の反応装置であり、円筒内部を高圧側とすると共に、円筒外部を低圧側とし、高圧側の円筒内部に圧縮して高温とした排ガス93を供給すると共に、低圧側の外部に不活性ガス95を供給し、膜反応装置94で分離させることで、酸素(O_2)を得るようにしている。この得られた酸素は空気供給手段87に送られて、燃焼空気の一部として利用することができる。また、膜反応装置94で排ガス中の酸素や窒素酸化物の酸素を分離した後に得られる窒素は、ガス化炉及びその周辺機器(BOP)等へ供給するガスの一部として利用することができる。例えば微粉炭供給手段の搬送用キャリアガスの一部として又は浄化手段(フィルター)の逆洗時のキャリアガスの一部として、並びに膜反応装置94の不活性ガス源として利用することができる。

【0069】〔第9の実施の形態〕図14は第9の実施の形態にかかる膜反応装置の概略図である。図14に示す実施形態は、支持体31内側に炭化水素を供給し、支持体31の外側に燃焼排ガスを供給する場合を示した。炭化水素を供給する側のセラミックス膜32と支持体31の間に炭化水素の部分酸化触媒96を設置し、高酸素分圧側から透過してきた酸素と低酸素分圧側の炭化水素の反応性をさらに向上させながら、有用な合成ガス(CO , H_2)を得るようにしている。部分酸化触媒には従来から使用されているNiやRhなどが適用できる。

【0070】〔第10の実施の形態〕図15は第10の実施の形態にかかる膜反応装置の概略図である。図15に示す実施形態は、支持体31内側に炭化水素を供給し、支持体31の外側に燃焼排ガスを供給する場合を示した。炭化水素を供給する側のセラミックス膜32に接する支持体31の内部に炭化水素の部分酸化触媒96を設置し、高酸素分圧側から透過してきた酸素と低酸素分圧側の炭化水素の反応性をさらに向上させながら、有用な合成ガス(CO , H_2)を得るようにしている。部分酸化触媒には従来から使用されているNiやRhなどが適用できる。

【0071】〔第11の実施の形態〕図16は第11の

実施形態にかかる膜反応装置の概略図である。図 16 に示す実施形態は、支持体 31 外側に炭化水素を供給し、支持体 31 の内側に燃焼排ガスを供給する場合を示した。炭化水素を供給する側のセラミックス膜 32 の外表面の一部若しくは全面に炭化水素の部分酸化触媒 96 を設置し、支持体 31 の内側の高酸素分圧側から透過してきた酸素と低酸素分圧側の炭化水素の反応性をさらに向上させながら、有用な合成ガス (CO , H_2) を得るようにしている。部分酸化触媒には従来から使用されている Ni や Rh などが適用できる。

【0072】〔第 12 の実施の形態〕図 17 は第 12 の実施形態にかかる膜反応装置の概略図である。図 17 に示す実施形態は、支持体 31 内側に炭化水素を供給し、支持体 31 の外側に燃焼排ガスを供給する場合を示した。燃焼排ガスを供給する側のセラミックス膜 32 の外表面の一部若しくは全面に窒素酸化物の分解触媒 97 を設置することにより、燃焼排ガス中の窒素酸化物の分解特性をさらに向上させている。窒素酸化物の分解触媒には Pt などの貴金属や $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ などのペロブスカイト型酸化物などが適用できる。

【0073】〔第 13 の実施の形態〕図 18 は第 13 の実施形態にかかる膜反応装置の概略図である。図 18 に示す実施形態は、支持体 31 外側に炭化水素を供給し、支持体 31 の内側に燃焼排ガスを供給する場合を示した。燃焼排ガスを供給する側のセラミックス膜 32 と支持体 31 の間に NO_x 分解触媒 97 を設置し、窒素酸化物の分解触媒を設置することにより、燃焼排ガス中の窒素酸化物の分解特性をさらに向上させている。窒素酸化物の分解触媒には Pt などの貴金属や $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ などのペロブスカイト型酸化物などが適用できる。

【0074】〔第 14 の実施の形態〕図 19 は第 14 の実施形態にかかる膜反応装置の概略図である。図 19 に示す実施形態は、支持体 31 外側に炭化水素を供給し、支持体 31 の内側に燃焼排ガスを供給する場合を示した。燃焼排ガスを供給する側のセラミックス膜 32 に接する支持体 31 の内部に窒素酸化物の分解触媒 97 を設置することにより、燃焼排ガス中の窒素酸化物の分解特性をさらに向上させている。窒素酸化物の分解触媒には Pt などの貴金属や $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ などのペロブスカイト型酸化物などが適用できる。

【0075】また、支持体 31 の内側に炭化水素を供給する場合には、実施形態 9、実施形態 10、及び実施形態 12 を組み合わせて使用することができ、支持体 31 の外側に炭化水素を供給する場合には、実施形態 11、実施形態 13、及び実施形態 14 を組み合わせて使用することができる。

【0076】

【発明の効果】以上述べたように、〔請求項 1〕の発明によれば、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一

方面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に燃焼排ガスを供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に炭化水素を含有するガスを供給すると共に、温度を $200 \sim 1200^\circ\text{C}$ に維持し、上記燃焼排ガス中の酸素若しくは窒素酸化物から酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなるので、該移動した酸素イオンにより、上記供給したガス中の CH_4 等の炭化水素を部分酸化して CO 及び H_2 を得ることができる。よって、本発明によれば、燃焼排ガスと天然ガス (CH_4 等) から合成ガスを合成することが可能となり、合成ガスの製造コストを大幅に低減することができる。

【0077】〔請求項 2〕の発明によれば、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に燃焼排ガスを供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面を真空廃棄すると共に、温度を $200 \sim 1200^\circ\text{C}$ に維持し、上記燃焼排ガス中の窒素酸化物から酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなるので、該移動した酸素イオンから酸素を得ることができる。この結果、燃料排ガスに含まれる窒素酸化物を窒素と酸素とに分離して無害化し、酸素分圧の低い面に純酸素を製造することができる。

【0078】〔請求項 3〕の発明によれば、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に燃焼排ガスを供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に不活性ガスを供給し、温度を $200 \sim 1200^\circ\text{C}$ に維持し、上記燃焼排ガス中の酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなるので、該移動した酸素イオンから酸素を得ることができる。よって、燃料排ガスに含まれる酸素を不活性ガス中に選択的に取り出し、酸素濃度を調整した窒素-酸素混合ガスを製造することができる。

【0079】〔請求項 4〕の発明によれば、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に空気を供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に炭化水素を含有するガスを供給すると共に、温度を $200 \sim 1200^\circ\text{C}$ に維持し、上記空気から酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなるので、該移動した酸素イオンにより、上記供給したガス中の CH_4 等の炭化水素を部分酸化して CO 及び H_2 を得ることができる。よって、燃焼排ガス以外に空気を供給することで、合成ガスの製造及び酸素の製造が可能となる。

【0080】[請求項5]の発明によれば、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面を真空排気し、酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に空気を供給し、温度を200～1200℃に維持し、上記空気から酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、該移動した酸素イオンから酸素を得ることができる。よって、空気中の酸素を選択的に取り出して純酸素を製造することができる。

【0081】[請求項6]の発明によれば、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に空気を供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に不活性ガスを供給し、温度を200～1200℃に維持し、上記燃焼排ガス中の酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、該移動した酸素イオンから酸素を得ることができる。よって、空気中の酸素を選択的に取り出して酸素濃度を調整した酸素-酸素混合ガスを製造することができる。

【0082】[請求項7]の発明によれば、燃焼排ガスを圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、請求項1の膜反応装置と、上記膜反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜に炭化水素を供給し、上記燃焼排ガス中の酸素若しくは窒素酸化物から酸素を引き抜き、上記セラミックス膜中で酸素イオン及び電子を移動させてなるので、該移動した酸素イオンにより、上記供給したガス中の CH_4 等の炭化水素を部分酸化して CO 及び H_2 を得ることができる。

【0083】[請求項8]の発明によれば、燃焼排ガスを圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、請求項2の膜反応装置と、上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面を真空排気により低酸素分圧化し、上記燃焼排ガス中の窒素酸化物から酸素を引き抜き、上記セラミックス膜中で酸素イオン及び電子を移動させてなるので、該移動した酸素イオンにより、上記真空排気した側に純酸素を得ることができる。

【0084】[請求項9]の発明によれば、燃焼排ガスを圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、請求項3の膜反応装置と、上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜に不活性ガスを供給し、上記セラミックスを酸素イオン及び電子を移動させてなるので、移動した酸素イオンにより酸素を得ることができる。

【0085】[請求項10]の発明によれば、酸素イオ

ン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に燃焼排ガスを供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に常圧空気を供給すると共に、温度を200～1200℃に維持し、上記燃焼排ガスから酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、該移動した酸素イオンにより、酸素が濃縮された空気を得ることを特徴とする膜反応装置におい

10 て、一方の酸素ガス分圧の高い面の燃焼排ガスを圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、上記の膜反応装置と、上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなることから、酸素が濃縮された空気を得ることができる。

【0086】[請求項11]の発明によれば、空気を圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、請求項4の膜反応装置と、上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜に炭化水素を供給し、上記セラミックスを酸素イオン及び電子が移動し、該移動した酸素イオンにより、上記供給したガス中の CH_4 等の炭化水素を部分酸化して CO 及び H_2 を得ることができる。

【0087】[請求項12]の発明によれば、空気を圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、請求項5の膜反応装置と、上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方を真空排気により低酸素分圧化し、上記セラミックスを酸素イオン及び電子が移動し、該移動した酸素イオンにより、酸素を得ることができる。

【0088】[請求項13]の発明によれば、空気を圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に加熱する加熱手段と、請求項6の膜反応装置と、上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなり、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方に不活性ガスを供給し、上記セラミックスを酸素イオン及び電子が移動し、該移動した酸素イオンにより、酸素を得ることができる。

【0089】[請求項14]の発明によれば、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の一方の面の酸素ガス分圧を高くすると共に、他方の面の酸素ガス分圧を低くし、一方の酸素ガス分圧の高い面に空気を供給すると共に、他方の酸素ガス分圧の低い面に常圧空気を供給すると共に、温度を200～1200℃に維持し、上記空気から酸素を引き抜き、上記酸素イオン透過性導電体セラミックス膜内で酸素イオン及び電子を移動させてなり、該移動した酸素イオンにより、酸素が濃縮された空気を得る膜反応装置と、一方の酸素ガス分圧の高い面の空気を圧縮するガス圧縮手段と、該圧縮されたガスを高温に

加熱する加熱手段と、上記の膜反応装置と、上記反応容器を加熱する加熱手段とを具備してなることから、酸素が濃縮された空気を得ることができる。

【0090】【請求項15】の発明によれば、請求項1、請求項4の膜反応装置において、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の炭化水素を部分酸化してCO及び H_2 を得る低酸素分圧側の面の一部に、炭化水素の部分酸化に活性な触媒を設置することにより、炭化水素の部分酸化性能を向上させて、有用な合成ガスを得ることができる。

【0091】【請求項16】の発明によれば、請求項1、請求項2、請求項3の膜反応装置において、酸素イオン透過性導電体セラミックス膜の燃焼排ガスを供給する高酸素分圧側の面の一部に、NO_xの分解に活性な触媒を設置することにより、さらに燃焼排ガス中のNO_x分解特性を向上することができる。

【0092】【請求項17】の発明によれば、請求項1又は請求項4の膜反応装置から得られた合成ガスをメタノール合成手段を用いることにより、メタノールを合成することができ、システム効率が向上する。

【0093】【請求項18】の発明によれば、請求項2又は請求項3の膜反応装置と請求項1の膜反応装置を組み合わせてなり、まず、燃焼排ガスを請求項2又は請求項3の膜反応装置に供給し、燃焼排ガス中の酸素を引き抜き、引き続き、請求項1の膜反応装置で水素、一酸化炭素の合成ガスを製造し、上記構成により燃焼排ガス中の窒素酸化物を無害化するとともに、得られた合成ガスをメタノール合成手段を用いてメタノールを合成することができ、システム効率が向上する。

【0094】【請求項19】の発明によれば、請求項8又は請求項9又は請求項10のシステムと、請求項7のシステムとを組み合わせたり、まず、燃焼排ガスを請求項8又は請求項9又は請求項10のシステムに供給し、燃焼排ガス中の酸素を引き抜き、引き続き、請求項7のシステムで水素、一酸化炭素の合成ガスを製造し、上記構成により燃焼排ガス中の窒素酸化物を無害化するとともに、得られた合成ガスをメタノール合成手段を用いてメタノールを合成することができ、更にシステム効率が向上する。

【0095】【請求項20】の発明によれば、請求項2又は請求項3の膜反応装置と、請求項1の膜反応装置とを組み合わせたり、得られた合成ガスと酸素を燃料電池の燃料ガスとして用いることができ、システム効率が向上する。

【0096】【請求項21】の発明によれば、請求項2又は請求項3の膜反応装置を用いてなるので、得られた酸素を石炭ガス炉の燃焼ガスとして用いることができ、システム効率が向上する。

【0097】【請求項22】の発明によれば、請求項4の膜反応装置の加熱を高温ガス炉の廃熱を用いてなるの

で、システム効率が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態にかかるガス合成システムの概略図である。

【図2】酸素分離及び脱硝の原理図である。

【図3】酸素イオン透過量と酸素分圧との関係を示す図である。

【図4】脱硫の原理図である。

【図5】第2の実施の形態にかかる膜反応装置の概略図である。

【図6】第3の実施の形態にかかる膜反応装置の概略図である。

【図7】第4の実施の形態にかかる膜反応装置の概略図である。

【図8】第5の実施の形態の合成ガス製造システムである。

【図9】第6の実施の形態の合成ガス製造システムである。

【図10】第6の実施の形態の膜反応装置の概略図である。

【図11】第7の実施の形態の合成ガス製造システムである。

【図12】第7の実施の形態の膜反応装置の概略図である。

【図13】第8の実施の形態の合成ガス製造システムである。

【図14】第9の実施の形態の膜反応装置の概略図である。

【図15】第10の実施の形態の膜反応装置の概略図である。

【図16】第11の実施の形態の膜反応装置の概略図である。

【図17】第12の実施の形態の膜反応装置の概略図である。

【図18】第13の実施の形態の膜反応装置の概略図である。

【図19】第14の実施の形態の膜反応装置の概略図である。

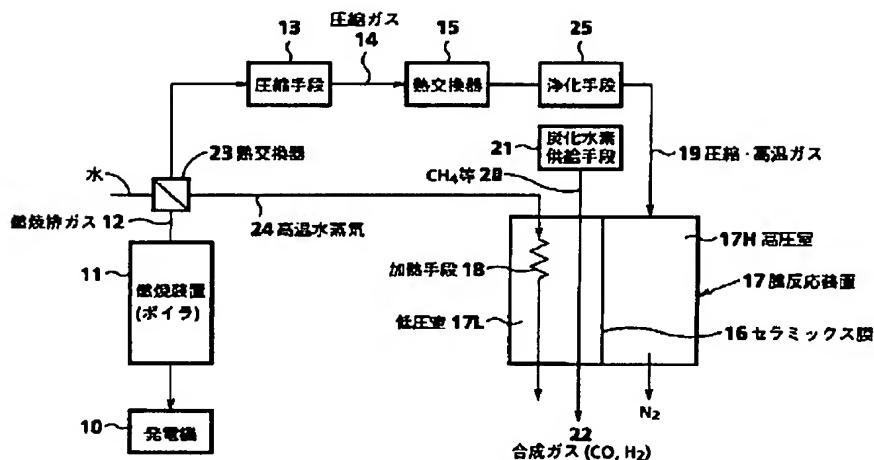
【符号の説明】

- 10 発電機
- 11 燃焼装置（ボイラ）
- 12 燃焼排ガス
- 13 圧縮手段
- 14 圧縮ガス
- 15 熱交換器
- 16 酸素イオン・電子混合導電体セラミックス膜（セラミックス膜）
- 17H 高圧室
- 17L 低圧室
- 17 膜反応装置

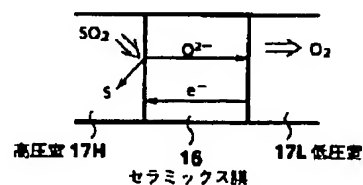
- 18 加熱手段
- 19 圧縮・高温ガス
- 20 炭化水素（例えば CH_4 等）
- 21 炭化水素供給手段
- 22 合成ガス
- 23 熱交換器
- 24 高温水蒸気
- 31 円筒状の支持体
- 32 酸素イオン透過性導電体セラミックス膜
- 33 反応容器
- 34 炭化水素
- 35 不活性ガス
- 41 高温ガス炉
- 42 中間熱交換器
- 43 加熱手段
- 44 膜反応装置
- 45 空気
- 46 天然ガス
- 51 天然ガス
- 52 ガスタービン
- 53 排ガス

- 54 排熱回収ボイラ
- 55 蒸気タービン
- 56 膜反応装置
- 57 合成ガス（ CO , H_2 ）
- 58 メタノール合成システム
- 59 メタノール
- 61 円筒状の容器本体
- 62 支持体
- 63 酸素イオン透過性導電体セラミックス膜
- 71 固体電解質型燃料電池（SOFC）
- 81 コンバスタ
- 82 リダクタ
- 83 火炉
- 86 空気
- 89 2段噴流床ガス化炉
- 92 ガスタービン
- 93 排ガス
- 94 膜反応装置
- 95 不活性ガス
- 96 メタン部分酸化触媒
- 97 NO_x 分解触媒

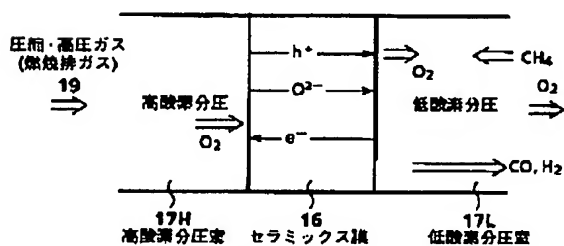
【図1】



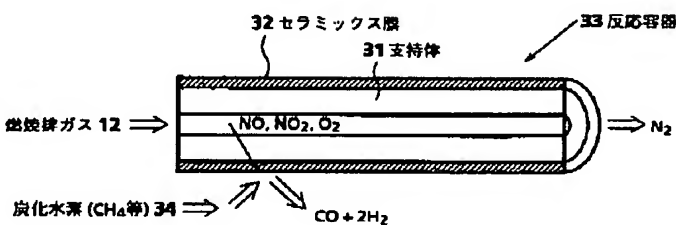
【図4】



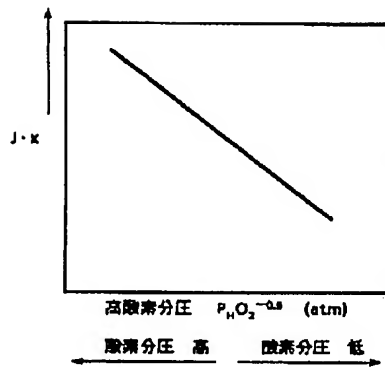
【図2】



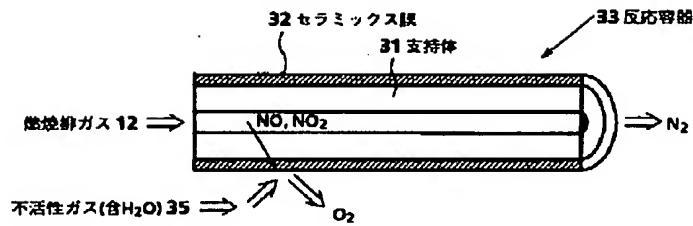
【図5】



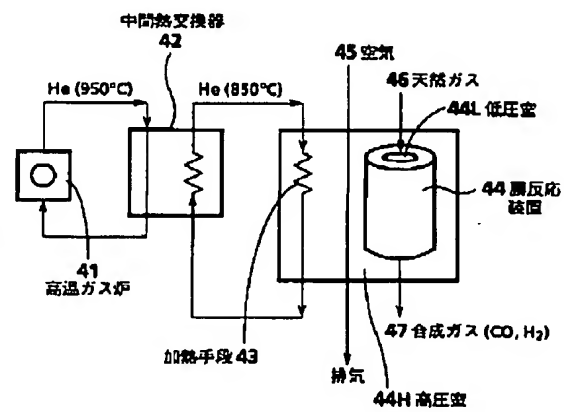
【図3】



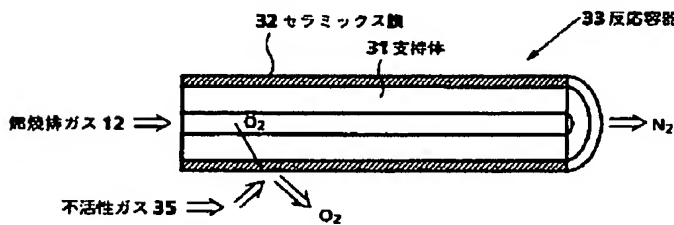
【図6】



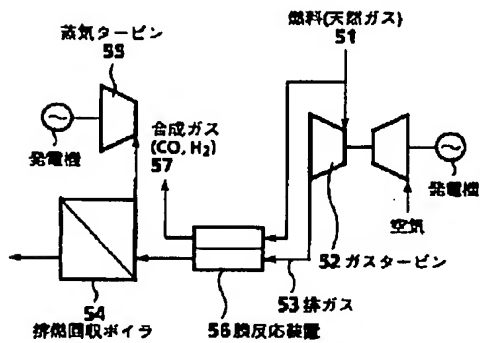
【図8】



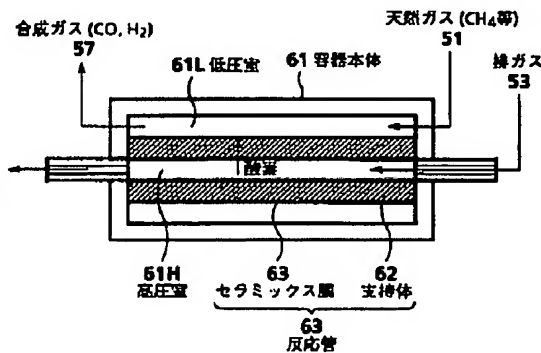
【図7】



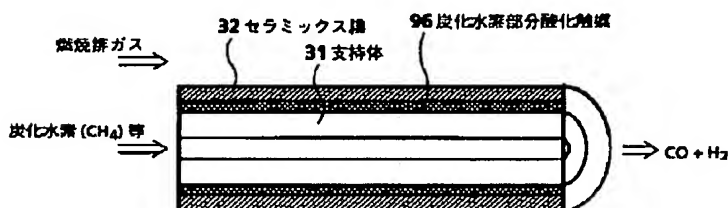
【図9】



【図10】



【図14】



天然ガス (CH₄等) 51

発電機

ガスタービン 52

53

56A 第1段階反応装置

酸素 (O₂)

56B 第2段階反応装置

合成ガス (CO, H₂) 57

55 高気タービン

発電機

54 排熱回収ボイラ

SOFC 71

NO, N₂, O₂ (rich) 高温廃熱

NO, NO₂, O₂ (poor) 高温廃熱

需給排ガス 53

純O₂

第1段階反応装置 56A

天然ガス(CH₄等) 51

第2段階反応装置 56B

N₂

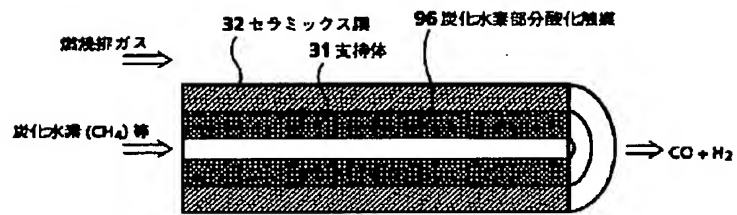
57 合成ガス (H₂, CO)

メタノール合成システム 58

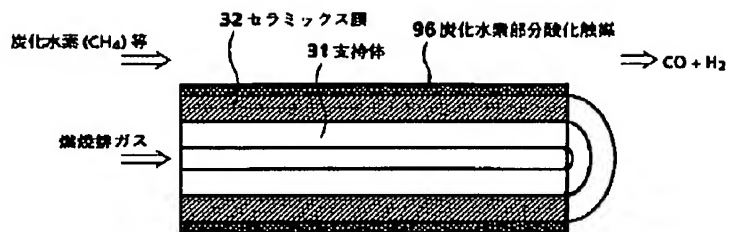
メタノール (CH₃OH) 59

噴流床ガス化炉
 89
 90 生成ガス
 91 浄化手段
 88 微粉炭供給手段
 84
 82
 83
 81
 87 空気供給手段
 86 空気
 85 微粉炭供給手段
 84 微粉炭
 ガスタービン
 92
 93 排ガス(O_2 , NO_x)
 94 化学反応装置
 95 不活性ガス
 O_2
 N_2

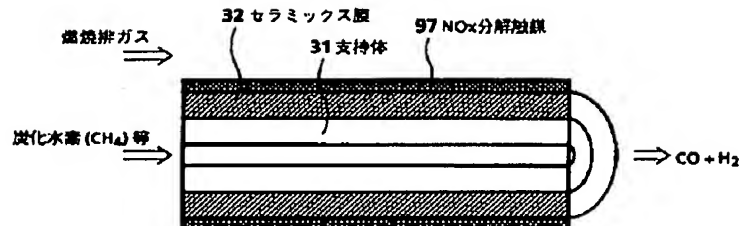
【図15】



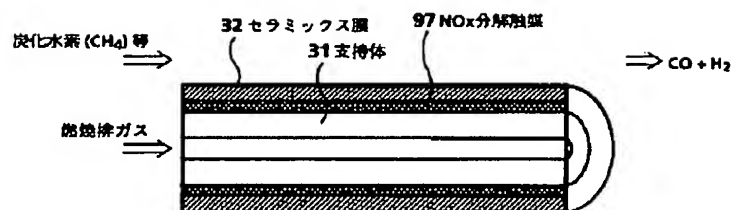
【図16】



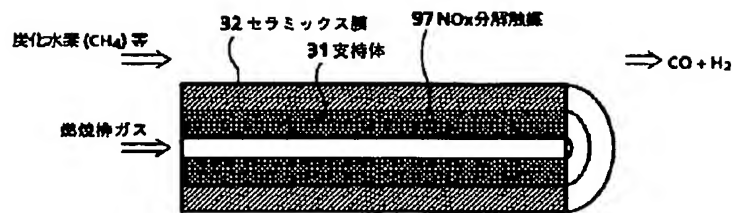
【図17】



【図18】



【図19】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 1 B 13/02	Z A B	H 0 1 M 8/06	R
H 0 1 M 8/06			K
		B 0 1 J 23/74	3 2 1 M
(71) 出願人 598037570 山添 ▲昇▼ 福岡県春日市松ヶ丘4-32		(72) 発明者 山下 晃弘 長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号 三 菱重工業株式会社長崎研究所内	
(71) 出願人 000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号		F ターム (参考) 4D006 GA41 HA21 KA33 KA64 KD30 KE07P KE08P KE16P KE16Q KE16R MA02 MB04 MB15 MC03 MC03X PA04 PB19 PB62 PC69 PC80 4G040 EA03 EA06 EA07 EB01 EB14 EB16 EB44 4G042 BA08 BA29 BA30 BA39 BB01 BB02 BC06 4G069 AA03 BB06B BC12B BC42B BC67B BC68B BC71B BC75B CA02 CA10 CA13 CC04 5H027 AA02 BA01 BC01 BC06 DD02	
(72) 発明者 三浦 則雄 福岡県福岡市中央区平尾1-11-18-1402			
(72) 発明者 寺岡 靖剛 長崎県長崎市大園町2227-1-909			
(72) 発明者 石原 達己 大分県大分市駕野959番地22号			
(72) 発明者 山添 ▲昇▼ 福岡県春日市松ヶ丘4-32			